

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059915

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
C23C 16/44  
H01L 21/3065

(21)Application number : 2001-331590

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 29.10.2001

(72)Inventor : NISHIMURA KAZUAKI

TOJO YUKIO  
SPOHR PHILIP  
TAGO KENJI

(30)Priority

Priority number : 2001174129

Priority date : 08.06.2001

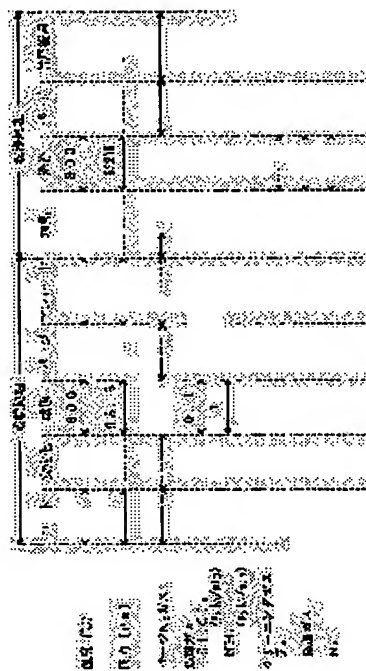
Priority country : JP

## (54) CLEANING METHOD FOR THIN FILM FORMATION SYSTEM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cleaning method for thin film formation system wherein deterioration in a reaction chamber, tools, or the like is prevented and further attached matter sticking to the interior of the system can be removed.

**SOLUTION:** Cleaning of heat treatment equipment involves a heating process in which the interior of a reaction tube is heated to 300° C; and a cleaning process in which silicon nitride sticking to the interior of the heat treatment equipment is removed. In the cleaning process, cleaning gas containing fluorine gas and chlorine gas is fed into the reaction tube heated to 300° C, and silicon nitride is thereby removed to clean the interior of the heat treatment equipment.



## LEGAL STATUS

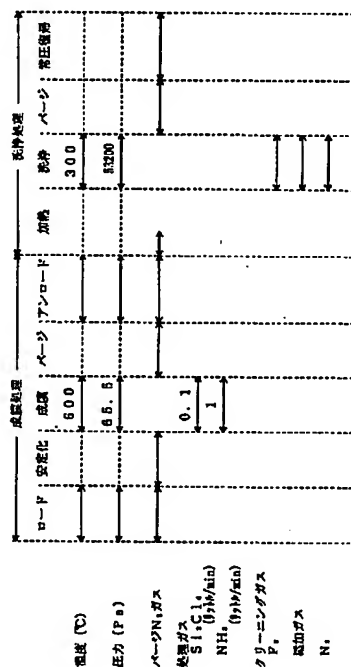
[Date of request for examination]

30.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと該フッ素ガスの活性化を促進可能な添加ガスとを含むクリーニングガスを供給して、該クリーニングガスを所定の温度に加熱することにより、クリーニングガスに含まれるフッ素ガスを活性化させ、該活性化されたフッ素ガスにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項2】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと、該フッ素ガスによる前記薄膜形成装置の内部の材料との選択比を低下させることなく前記付着物に対するエッチングレートを高くすることが可能な添加ガスと、を含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項3】前記添加ガスに、塩素ガス、フッ化水素ガス、アンモニアガス、または水素ガスを用いる、ことを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項4】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと塩素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項5】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとフッ化水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項6】前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:3~3:1の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請

求項3または5に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項7】前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:1となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項3、5または6に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項8】前記反応室内に、前記フッ素ガス及び前記フッ化水素ガスを2リットル/min以上供給する、ことを特徴とする請求項7に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

10 【請求項9】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとアンモニアガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

20 【請求項10】前記フッ素ガスと前記アンモニアガスとを、その流量比が2:1~10:1の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項9に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項11】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項12】前記フッ素ガスと前記水素ガスとを、その流量比が5:1~5:3の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項11に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項13】前記フッ素ガスと前記水素ガスとを、その流量比が5:3となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項11または12に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

40 【請求項14】前記薄膜形成装置の内部の材料は、石英及び炭化珪素の少なくとも一方を含む、ことを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項15】前記加熱工程では、前記反応室内を400℃より低い温度に加熱する、ことを特徴とする請求項1乃至14のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項16】前記加熱工程では、前記反応室内を250℃~380℃に加熱する、ことを特徴とする請求項1乃至15のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方

法。

【請求項17】前記洗浄工程では、前記クリーニングガスを希釈ガスで希釈し、該希釈されたクリーニングガスを前記反応室内に供給する、ことを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項18】前記希釈ガスに不活性ガスを用いる、ことを特徴とする請求項17に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項19】前記被処理体に形成される薄膜はシリコン窒化膜であり、  
前記洗浄工程では、前記被処理体にシリコン窒化膜を形成することにより薄膜形成装置の内部に付着した窒化珪素を、前記クリーニングガスで除去する、ことを特徴とする請求項1乃至18のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜形成装置の洗浄方法に関し、詳しくは、被処理体、例えば、半導体ウエハに薄膜を形成することにより装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造工程では、CVD (Chemical Vapor Deposition) 等の処理により、被処理体、例えば、半導体ウエハにシリコン酸化膜、シリコン窒化膜等の薄膜を形成する薄膜形成処理が行われている。このような薄膜形成処理では、例えば、図15に示すような熱処理装置51を用い、以下のようにして半導体ウエハに薄膜が形成される。

【0003】まず、内管52a及び外管52bからなる二重管構造の反応管52をヒータ53により所定の温度に加熱する。また、複数枚の半導体ウエハ54を収容したウエハポート55を反応管52 (内管52a) 内にロードする。次に、排気ポート56から反応管52内のガスを排気し、反応管52内を所定の圧力に減圧する。反応管52内が所定の圧力に減圧されると、ガス導入管57から内管52a内に処理ガスを供給する。内管52a内に処理ガスが供給されると、処理ガスが熱反応を起こし、熱反応により生成された反応生成物が半導体ウエハ54の表面に堆積して、半導体ウエハ54の表面に薄膜が形成される。

【0004】また、薄膜形成処理によって発生する排ガスは、排気ポート56に接続された排気管58から熱処理装置51の外部に排気される。なお、排気管58には、図示しないトラップ、スクラパー等が介設されており、トラップ等により排ガスに含まれる反応生成物等を取り除いて無害化した後、熱処理装置51外に排気するように構成されている。

【0005】ところで、薄膜形成処理によって生成され

る反応生成物は、半導体ウエハ54の表面だけでなく、例えば、内管52aの内壁や各種の治具等の熱処理装置51の内部にも堆積 (付着) してしまう。この反応生成物が熱処理装置51内に付着した状態で薄膜形成処理を引き続き行くと、やがて、反応生成物が剥離してパーティクルを発生しやすくなる。そして、このパーティクルが半導体ウエハ54に付着すると、製造される半導体装置の歩留りを低下させてしまう。

【0006】このため、薄膜形成処理を複数回行った後、反応管52をヒータ53により所定の温度に加熱し、加熱された反応管52内にクリーニングガス、例えば、フッ素系ガスを供給して、熱処理装置51内に付着した反応生成物を除去 (エッチング) する熱処理装置51の洗浄が行われている。

【0007】このようなフッ素系ガスとして、例えば、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $NF_3$ 、 $SF_6$  のようなパーフルオロ化合物 (Perfluorocompounds) が用いられている。しかし、パーフルオロ化合物は、 $CF_4$  の寿命が5年以上のように、一般に寿命が長く、パーフルオロ化合物を大気中に放出することは、地球温暖化の原因となってしまう。このように、クリーニングガスにパーフルオロ化合物を用いることは地球環境に悪影響を与えてしまうおそれがあるので、熱処理装置51の洗浄には、パーフルオロ化合物でないクリーニングガス、例えば、フッ素ガス ( $F_2$ ) を用いることが検討されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、熱処理装置51内に付着した反応生成物を除去するには、クリーニングガスのエッチングレートが所望のエッチングレートになるように、反応管52内の温度を所定の温度に加熱する必要がある。クリーニングガスにフッ素ガスを用いる場合、反応生成物に対して所望のエッチングレートを得るためには、反応管52内の温度を、例えば、400℃のような高温に加熱しなければならない。

【0009】しかしながら、反応管52内の温度を400℃のような高温に加熱すると、反応生成物に対するエッチングレートが高くなるよりも、反応管52等を構成する石英や、治具等を構成する炭化珪素 (SiC) に対するエッチングレートの方がさらに高くなり、選択比が低下してしまう。この結果、熱処理装置51内に付着した反応生成物を除去すると、反応管52や治具等を構成する石英及びSiCが劣化してしまうという問題があった。

【0010】本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物を除去することができる薄膜形成装置の洗浄方法を提供することを目的とする。また、本発明は、装置内部に付着した付着物に対するエッチングレートを高くすることができる薄膜形成装置の洗浄方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、装置内部

に付着した付着物を除去する際の反応室内の温度を低くすることができる薄膜形成装置の洗浄方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、この発明の第1の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと該フッ素ガスの活性化を促進可能な添加ガスとを含むクリーニングガスを供給して、該クリーニングガスを所定の温度に加熱することにより、クリーニングガスに含まれるフッ素ガスを活性化させ、該活性化されたフッ素ガスにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0012】この構成によれば、所定の温度に加熱された反応室内にクリーニングガスが供給される。反応室内に供給されたクリーニングガスは所定の温度に加熱されて、クリーニングガスに含まれるフッ素ガスが活性化される。さらに、クリーニングガスには、フッ素ガスの活性化を促進可能な添加ガスが含まれているので、フッ素ガスの活性化が促進される。このように、フッ素ガスの活性化が促進されるので、装置内部に付着した付着物に対するエッチングレートが高くなる。また、付着物に対するエッチングレートが高くなるので、所望のエッチングレートを得るための反応室内の温度を低くすることができ、装置内部に付着した付着物を除去する際の反応室内の温度を低くすることができる。

【0013】上記目的を達成するため、この発明の第2の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと、該フッ素ガスによる前記薄膜形成装置の内部の材料との選択比を低下させることなく前記付着物に対するエッチングレートを高くすることが可能な添加ガスと、を含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0014】この構成によれば、反応室内に供給されたクリーニングガスは添加ガスにより、薄膜形成装置の内部の材料との選択比が低下することなく、付着物に対するエッチングレートが高くなる。このため、薄膜形成装置の内部、例えば、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【0015】前記添加ガスとしては、例えば、塩素ガス、フッ化水素ガス、アンモニアガス、または水素ガスを用いることが好ましい。

【0016】上記目的を達成するため、この発明の第3の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと塩素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0017】この構成によれば、クリーニングガスにはフッ素ガスと塩素ガスとが含まれ、薄膜形成装置の内部の材料との選択比が低下することなく、付着物に対するエッチングレートが高くなる。このため、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【0018】上記目的を達成するため、この発明の第4の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとフッ化水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0019】この構成によれば、クリーニングガスにはフッ素ガスとフッ化水素ガスとが含まれ、薄膜形成装置の内部の材料との選択比が低下することなく、付着物に対するエッチングレートが高くなる。このため、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【0020】前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:3~3:1の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませることが好ましい。フッ素ガスとフッ化水素ガスとを、その流量比が1:3~3:1の範囲内となるようにクリーニングガスに含ませると、装置内部に付着した付着物に対するエッチングレート及び薄膜形成装置の内部の材料との選択比が高くなる。

【0021】特に、前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:1となるように前記クリーニングガスに含ませることが好ましい。この場合、薄膜形成装置の内部の材料として一般的に用いられている石英についての選択比が高くなる。さらに、前記反応室内に、前記フッ素ガス及び前記フッ化水素ガスを2リットル/min以上供給することが好ましい。この場合、装

置内部に付着した付着物に対するエッチングレート及び石英との選択比が高くなる。

【0022】上記目的を達成するため、この発明の第5の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとアンモニアガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0023】この構成によれば、クリーニングガスにはフッ素ガスとアンモニアガスとが含まれ、薄膜形成装置の内部の材料との選択比が低下することなく、付着物に対するエッチングレートが高くなる。このため、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【0024】前記フッ素ガスと前記アンモニアガスとを、その流量比が2:1~10:1の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませることが好ましい。この場合、装置内部に付着した付着物に対するエッチングレート及び薄膜形成装置の内部の材料との選択比が高くなる。

【0025】上記目的を達成するため、この発明の第6の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【0026】この構成によれば、クリーニングガスにはフッ素ガスと水素ガスとが含まれ、薄膜形成装置の内部の材料との選択比が低下することなく、付着物に対するエッチングレートが高くなる。このため、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【0027】前記フッ素ガスと前記水素ガスとを、その流量比が5:1~5:3の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませることが好ましい。この場合、装置内部に付着した付着物に対するエッチングレート及び薄膜形成装置の内部の材料との選択比が高くなる。また、水素ガスの流量を厳密に制御しなくても、窒化珪素に対するエッチングレートを高くすることができる。このため、水素ガスの流量の制御が容易になる。

【0028】前記フッ素ガスと前記水素ガスとを、その流量比が5:3となるように前記クリーニングガスに含

ませることが好ましい。この場合、一般的に反応室に用いられている石英に対するエッチングレートを小さくすることができ、反応管の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【0029】前記薄膜形成装置の内部の材料は、例えば、石英及び炭化珪素の少なくとも一方が含まれる。

【0030】前記加熱工程では、前記反応室内を400℃より低い温度に加熱することが好ましい。特に、前記加熱工程では、前記反応室内を250℃~380℃に加熱することが好ましい。反応室内をかかえる範囲内にとすると、反応室や治具等の劣化が抑えられるとともに、付着物に対するエッチングレートが高くなる。

【0031】前記洗浄工程では、前記クリーニングガスを希釈ガスで希釈し、該希釈されたクリーニングガスを前記反応室内に供給することが好ましい。クリーニングガスを希釈することにより、洗浄工程の時間設定が容易になる。前記希釈ガスとしては、例えば、不活性ガスが用いられる。

【0032】前記被処理体に形成される薄膜としては、例えば、シリコン窒化膜がある。この場合、前記洗浄工程では、前記被処理体にシリコン窒化膜を形成することにより薄膜形成装置の内部に付着した窒化珪素が、前記クリーニングガスで除去される。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態にかかる薄膜形成装置の洗浄方法について、図1に示すパッチ式縦型熱処理装置1を洗浄する場合を例に説明する。まず、本実施の形態に用いられる熱処理装置1について説明する。

【0034】図1に示すように、熱処理装置1は、長手方向が垂直方向に向けられた略円筒状の反応管2を備えている。反応管2は、内管3と、内管3を覆うとともに内管3と一定の間隔を有するように形成された有天井の外管4とから構成された二重管構造を有する。内管3及び外管4は、耐熱材料、例えば、石英により形成されている。

【0035】外管4の下方には、筒状に形成されたステンレス鋼(SUS)からなるマニホールド5が配置されている。マニホールド5は、外管4の下端と気密に接続されている。また、内管3は、マニホールド5の内壁から突出するとともに、マニホールド5と一体に形成された支持リング6に支持されている。

【0036】マニホールド5の下方には蓋体7が配置され、ポートエレベータ8により蓋体7は上下動可能に構成されている。そして、ポートエレベータ8により蓋体7が上昇すると、マニホールド5の下方側が閉鎖される。

【0037】蓋体7には、例えば、石英からなるウエハポート9が載置されている。ウエハポート9は、被処理体、例えば、半導体ウエハ10が垂直方向に所定の間隔



において複数枚収容可能に構成されている。

【0038】反応管2の周囲には、反応管2を取り囲むように断熱体11が設けられ、その内壁面には、例えば、抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ12が設けられている。

【0039】マニホールド5の側面には、複数の処理ガス導入管13が挿通されている。なお、図1では処理ガス導入管13を一つだけ描いている。処理ガス導入管13は内管3内を臨むように配設されている。例えば、図1に示すように、支持リング6より下方(内管3の下方)のマニホールド5の側面に処理ガス導入管13が挿通され、処理ガス導入管13から処理ガスが内管3内(半導体ウエハ10)に導入される。

【0040】また、マニホールド5の側面には、クリーニングガスを導入するクリーニングガス導入管14が挿通されている。クリーニングガス導入管14は内管3内を臨むように配設され、クリーニングガス導入管14からクリーニングガスが内管3内に導入される。

【0041】マニホールド5の側面には排気口15が設けられている。排気口15は支持リング6より上方に設けられており、反応管2内の内管3と外管4との間に形成された空間に連通する。そして、内管3で発生した排ガス等が内管3と外管4との間の空間を通過して排気口15に排気される。また、マニホールド5側面の排気口15の下方には、バージガスとしての窒素ガスを供給するバージガス供給管16が挿通されている。

【0042】排気口15には排気管17が気密に接続されている。排気管17には、その上流側から、バルブ18と、真空ポンプ19とが介設されている。バルブ18は、排気管17の開度を調整して、反応管2内の圧力を所定の圧力に制御する。真空ポンプ19は、排気管17を介して反応管2内のガスを排気するとともに、反応管2内の圧力を調整する。

【0043】なお、排気管17には、図示しないトラップ、スクラバー等が介設されており、反応管2から排気された排ガスを、無害化した後、熱処理装置1外に排気するように構成されている。

【0044】また、ポートエレベータ8、昇温用ヒータ12、処理ガス導入管13、クリーニングガス導入管14、バージガス供給管16、バルブ18、真空ポンプ19には、制御部20が接続されている。制御部20は、マイクロプロセッサ、プロセスコントローラ等から構成され、熱処理装置1の各部の温度、圧力等を測定し、測定データに基づいて、上記各部に制御信号等を出力し、熱処理装置1の各部を図2に示すレシピ(タイムシーケンス)に従って制御する。

【0045】次に、以上のように構成された熱処理装置1の洗浄方法について説明する。本実施の形態では、半導体ウエハ10上にシリコン窒化膜を形成する成膜処理により、窒化珪素が付着した熱処理装置1の内部を洗浄

する洗浄処理を例に、図2に示すレシピを参照して説明する。なお、本実施の形態では、熱処理装置1の内部に窒化珪素が付着する成膜処理についても説明する。また、以下の説明において、熱処理装置1を構成する各部の動作は、制御部20によりコントロールされている。

【0046】まず、成膜処理について説明する。ポートエレベータ8により蓋体7が下げられた状態で、半導体ウエハ10が収容されたウエハポート9を蓋体7上に載置する。次に、バージガス供給管16から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給し、ポートエレベータ8により蓋体7を上昇させ、ウエハポート9を反応管2内にロードする。これにより、半導体ウエハ10を反応管2の内管3内に収容するとともに、反応管2を密閉する(ロード工程)。

【0047】反応管2を密閉した後、バージガス供給管16から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給するとともに、バルブ18の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて反応管2内のガスを排出し、反応管2内の減圧を開始する。反応管2内のガスの排出は、反応管2内の圧力を所定の圧力、例えば、65.5 Pa (0.5 Torr) になるまで行う。また、昇温用ヒータ12により、反応管2内を所定の温度、例えば、600℃に加熱する。そして、この減圧及び加熱操作を、反応管2が所定の圧力及び温度で安定するまで行う(安定化工程)。

【0048】反応管2内が所定の圧力及び温度で安定すると、バージガス供給管16からの窒素ガスの供給を停止する。そして、処理ガス導入管13から処理ガスとしてのヘキサクロロジシラン( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )を所定量、例えば、0.1リットル/min、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を所定量、例えば、1リットル/minを内管3内に導入する。

【0049】内管3内に導入されたヘキサクロロジシラン及びアンモニアは、反応管2内の熱により熱分解反応が起こり、半導体ウエハ10の表面に窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )が堆積される。これにより、半導体ウエハ10の表面にシリコン窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜)が形成される(成膜工程)。

【0050】半導体ウエハ10の表面に所定厚のシリコン窒化膜が形成されると、処理ガス導入管13からのヘキサクロロジシラン及びアンモニアの供給を停止する。そして、バルブ18の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて、反応管2内のガスを排出するとともに、バージガス供給管16から所定量の窒素ガスを供給して、反応管2内のガスを排気管17に排出する(バージ工程)。なお、反応管2内のガスを確実に排出するために、反応管2内のガスの排出及び窒素ガスの供給を複数回繰り返すことが好ましい。

【0051】最後に、バージガス供給管16から所定量の窒素ガスを供給して、反応管2内を常圧に戻した後、

ポートエレベータ8により蓋体7を下降させ、ウエハポート9（半導体ウエハ10）を反応管2からアンロードする（アンロード工程）。

【0052】以上のような成膜処理を複数回行うと、成膜処理によって生成される窒化珪素が、半導体ウエハ10の表面だけでなく、内管3の内壁のような反応管2内や各種の治具等にも堆積（付着）する。このため、成膜処理を所定回数行った後、熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素を除去する洗浄処理が行われる。洗浄処理は、熱処理装置1（反応管2）内に、フッ素ガス（ $F_2$ ）と、フッ素ガスの活性化を促進可能な添加ガスと、希釈ガスとしての窒素ガス（ $N_2$ ）を含むクリーニングガスを供給することにより行われる。以下、熱処理装置1の洗浄処理について説明する。

【0053】まず、バージガス供給管16から反応管2内に所定量の窒素ガスを供給した後、半導体ウエハ10が収容されていないウエハポート9を蓋体7上に載置し、ポートエレベータ8により蓋体7を上昇させ、反応管2を密封する。次に、バージガス供給管16からの窒素ガスの供給を停止するとともに反応管2内のガスを排出し、反応管2を所定の圧力、例えば、53200Pa（400 Torr）に維持する。また、昇温用ヒータ12により、反応管2内を、所定の温度、例えば、300℃に加熱する（加熱工程）。

【0054】次に、クリーニングガス導入管14から、所定量のクリーニングガスを内管3内に導入する。導入されたクリーニングガスは内管3内で加熱され、クリーニングガス中のフッ素ガスが活性化、すなわち、反応性を有するフリーな原子を多数有した状態になる。さらに、クリーニングガスには添加ガスが含まれているので、フッ素ガスの活性化が促進される。そして、活性化されたフッ素ガスを含むクリーニングガスが、内管3内から、内管3と外管4との間に形成された空間を介して排気管17に供給されることにより、内管3の内壁及び外壁、外管4の内壁、排気管17の内壁、ポート9、保温筒等の各種の治具の熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素に接触し、窒化珪素がエッチングされる。これにより、熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素が除去される（洗浄工程）。

【0055】熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素が除去されると、クリーニングガス導入管14からのクリーニングガスの供給を停止する。そして、バルブ18の開度を制御しつつ、真空ポンプ19を駆動させて、反応管2内のガスを排出するとともに、バージガス供給管16から所定量の窒素ガスを供給して、反応管2内のガスを排気管17に排出する（バージ工程）。なお、反応管2内のクリーニングガスを確実に排出するために、反応管2内のガスの排出及び窒素ガスの供給を複数回繰り返すことが好ましい。

【0056】最後に、バルブ18を開じて、バージガス

供給管16から所定量の窒素ガスを供給し、反応管2内の圧力を常圧に戻す（常圧復帰工程）。そして、ポートエレベータ8により蓋体7を下降させ、半導体ウエハ10が収容されたウエハポート9を蓋体7上に載置することにより、熱処理装置1の内部に窒化珪素が付着していない状態で、半導体ウエハ10上にシリコン窒化膜を形成する成膜処理を行うことが可能になる。

【0057】次に、本実施の形態の効果を確認するため、クリーニングガスのエッチングレート及び選択比を求めた。クリーニングガスは、フッ素ガスと、各種の添加ガスと、希釈ガス、例えば、窒素ガスと、を含む。添加ガスは、フッ素ガスの活性化を促進可能なガスであり、塩素ガス（ $Cl_2$ ）、フッ化水素ガス（HF）、アンモニアガス（ $NH_3$ ）、水素ガス（ $H_2$ ）等がある。本実施の形態では、実施例1に添加ガスとして塩素ガスをを用いた場合、実施例2～実施例5に添加ガスとしてフッ化水素ガスをを用いた場合、実施例6～実施例8に添加ガスとしてアンモニアガスをを用いた場合、実施例9～実施例11に添加ガスとして水素ガスをを用いた場合について説明する。

【0058】また、本例は、石英からなる試験片、SiCからなる試験片、石英片上に3μmのシリコン窒化膜を形成した試験片の3種類の試験片をウエハポート9内に収容し、ウエハポート9を反応管2内に収容した後、クリーニングガスを反応管2内に供給して、各試験片に洗浄処理を施し、各試験片に対するエッチングレート及び選択比を求めた。エッチングレートは、クリーニング前後で試料片の重量を測定し、クリーニングによる重量変化から算出した。この測定では、反応管2内の温度を300℃、反応管2内の圧力を53200Pa（400 Torr）に設定した。

【0059】（実施例1）実施例1では、クリーニングガス導入管14から、フッ素ガスを2リットル/min、塩素ガスを0.35リットル/min、窒素ガスを8リットル/min、合計10.35リットル/minのクリーニングガスを反応管2内に導入した。図3～図5に、添加ガスに塩素ガスをを用いた場合（実施例1）のクリーニングガスのエッチングレート及び選択比の測定結果を示す。また、比較のため、塩素ガスを含まない、フッ素ガスと窒素ガスからなるクリーニングガスをを用いた場合（比較例1）と、フッ素ガスと窒素ガスからなるクリーニングガスをを用い、反応管2を400℃に設定した場合（比較例2）とについても、同様の方法によりエッチングレート及び選択比を求めた。この結果を図3～図5に示す。

【0060】図3及び図4に示すように、実施例1及び比較例1から、クリーニングガスに塩素ガスを含ませることにより、反応管2の温度を上げることなく、窒化珪素に対するエッチングレートを高くできることが確認できた。これは、クリーニングガスに塩素ガスを含ませる



ことにより、クリーニングガスの活性化を促進することができたためと考えられる。

【0061】さらに、図3及び図5に示すように、実施例1及び比較例1から、クリーニングガスに塩素ガスを含ませると、選択比が低下しなくなる。これは、石英及びSiCに対するエッチングレートの増加の割合が、窒化珪素に対するエッチングレートの増加の割合より大きくないためである。このようにクリーニングガスに塩素ガスを含ませることにより、選択比が低下しないので、反応管2や治具等が劣化されにくくなり、反応管2や治具等が劣化することなく反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。特に、窒化珪素/SiCの選択比は比較例1の約4倍、比較例2の約8倍であり、SiCからなる治具等が劣化されにくくなる。

【0062】また、反応管2を400℃に設定した比較例2では、実施例1及び比較例1に比べ、窒化珪素に対するエッチングレートは高いが、これ以上に石英及びSiCに対するエッチングレートが高くなってしまい、この結果、図3及び図5に示すように、選択比が大きく低下してしまう。このような状況で熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素を除去すると、反応管2や治具等を構成する石英及びSiCが劣化するおそれが生じてしまう。

【0063】このように、選択比を低下させることなく（選択比を高いレベルに維持したままで）、窒化珪素に対するエッチングレートを向上させるには、反応管2の温度を400℃に設定するよりも300℃のような低い温度に設定し、クリーニングガスに塩素ガスを含ませる方がよいことが確認できた。

【0064】ここで、洗浄工程での反応管2内の温度は、400℃より低い温度に設定することが好ましい。反応管2内の温度を400℃以上に設定すると、反応管2や治具等を構成する石英及びSiCが劣化するおそれが生じてしまうためである。さらに、洗浄工程での反応管2内の温度は、250℃～380℃に設定することがより好ましい。反応管2内の温度が250℃より低いと、クリーニングガスが活性化されにくく、クリーニングガスの窒化珪素に対するエッチングレートが低くなって、所望のエッチングレートが得られないおそれが生じるためである。また、反応管2内の温度が380℃より高いと、石英、SiCに対するエッチングレートが高くなり、選択比が低下してしまうおそれが生じるためである。

【0065】また、クリーニングガスに塩素ガスを含ませることにより、窒化珪素に対するエッチングレートを高くすることができるので、洗浄工程での反応管2内の温度をさらに下げても可能になる。このように、反応管2内の温度を下げると、さらに、反応管2や治具等が劣化されにくくすることができる。

【0066】クリーニングガスには、希釈ガスとしての

窒素ガスを含ませることが好ましい。クリーニングガスを窒素ガスで希釈することにより、洗浄処理の時間設定が容易になるためである。これは、クリーニングガスに窒素ガスを含まないと反応性が高くなるので、洗浄処理の時間設定を厳格に設定しなければならず、洗浄処理の時間の設定が難しくなるためである。さらに、経済的面からもクリーニングガスを窒素ガスで希釈することが好ましい。

【0067】（実施例2～実施例5）実施例2～実施例5では、添加ガスとしてフッ化水素ガスをを用いた場合について、実施例1と同様に、エッチングレート及び選択比を求めた。本例では、300℃、53200Pa（400 Torr）の内管3内に、フッ素ガスを1.5リットル/min、フッ化水素ガスを0.5リットル/min、窒素ガスを8リットル/min、合計10リットル/minのクリーニングガスを導入した（実施例2）。また、クリーニングガス中のフッ素ガス及びフッ化水素ガスの供給量を変化させた場合（実施例3～実施例5）についても同様に行った。さらに、比較のため、フッ化水素ガスと窒素ガスからなるクリーニングガスをを用い、反応管2を300℃に設定した場合（比較例3）、フッ素ガスを1リットル/min、フッ化水素ガスを1リットル/min、窒素ガスを8リットル/min、合計10リットル/minのクリーニングガスをを用い、反応管2を400℃に設定した場合（比較例4）についても、同様にエッチングレート及び選択比を求めた。この結果を図6～図8に示す。

【0068】図3及び図4に示す、クリーニングガスにフッ化水素ガスを含まない比較例1と比較すると、図6及び図7に示すように、クリーニングガスにフッ化水素ガスを含ませることにより、窒化珪素に対するエッチングレートが高くなることが確認できた。また、図6及び図8に示すように、選択比が大きくなることが確認できた。このように、フッ化水素ガスを含むクリーニングガスをを用いることにより、クリーニングガスに塩素ガスを含ませた場合と同様に、反応管2や治具等が劣化することなく、反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

【0069】ここで、実施例2～実施例4に示すように、フッ素ガスとフッ化水素ガスとの流量比が1：3～3：1の範囲内となるようなクリーニングガスを内管3内に供給することが好ましい。かかる範囲内のクリーニングガスを供給することにより、窒化珪素に対するエッチングレートを高くできるためである。

【0070】特に、実施例3に示すように、フッ素ガスとフッ化水素ガスとの流量比を1：1にすると、窒化珪素に対するエッチングレートをさらに高くすることができるとともに、石英に対するエッチングレートをさらに低くすることができる。このため、窒化珪素/石英の選択比をさらに大きくすることができ、反応管2や治具等

が劣化することなく、反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

【0071】さらに、実施例5に示すように、フッ素ガス及びフッ化水素ガスの導入量を2リットル/minと増やすことにより、窒化珪素に対するエッチングレートをさらに高くすることができるとともに、石英に対するエッチングレートをさらに低くすることができる。このため、フッ素ガスとフッ化水素ガスとの流量比を1:1に維持しつつ、フッ素ガス及びフッ化水素ガスの流量を増やすことがさらに好ましい。

【0072】また、実施例3及び比較例4に示すように、反応管2の温度を300℃から400℃に上げると、窒化珪素に対するエッチングレートは高くなるが、これ以上に石英及びSiCに対するエッチングレートが高くなってしまい、この結果、選択比が大きく低下してしまう。このため、クリーニングガスに塩素ガスを含ませた場合と同様に、選択比を低下させることなく（選択比を高いレベルに維持したままで）、窒化珪素に対するエッチングレートを向上させるには、反応管2の温度を400℃に設定するよりも300℃のような低い温度に設定し、クリーニングガスにフッ化水素ガスを含ませる方がよいことが確認できた。このため、クリーニングガスに塩素ガスを含ませた場合と同様に、洗浄工程での反応管2内の温度は、400℃より低い温度に設定することが好ましい。さらに、洗浄工程での反応管2内の温度は、250℃～380℃に設定することがより好ましい。

【0073】（実施例6～実施例8）実施例6～実施例8では、添加ガスとしてアンモニアガスを用いた場合について、実施例1と同様に、エッチングレート及び選択比を求めた。本例では、300℃、53200Pa（400 Torr）の内管3内に、フッ素ガスを1.78リットル/min、アンモニアガスを0.17リットル/min、窒素ガスを8.05リットル/min、合計10リットル/minのクリーニングガスを導入した（実施例6）。また、クリーニングガス中のフッ素ガス及びアンモニアガスの供給量を変化させた場合（実施例7、実施例8）についても同様に行った。この結果を図9～図11に示す。

【0074】図3及び図4に示す、クリーニングガスにアンモニアガスを含まない比較例1と比較すると、図9及び図10に示すように、クリーニングガスにアンモニアガスを含ませることにより、窒化珪素に対するエッチングレートが高くなることが確認できた。また、図9及び図11に示すように、選択比が大きくなることが確認できた。このように、アンモニアガスを含むクリーニングガスを用いることにより、クリーニングガスに塩素ガスを含ませた場合と同様に、反応管2や治具等が劣化することなく、反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

【0075】ここで、実施例6～実施例8に示すように、フッ素ガスとアンモニアガスとの流量比が2:1～10:1の範囲内となるようなクリーニングガスを内管3内に供給することが好ましい。かかる範囲内のクリーニングガスを供給することにより、窒化珪素に対するエッチングレートを高くできるためである。さらに、フッ素ガスとアンモニアガスとの流量比が3:1～7:1の範囲内となるようなクリーニングガスを内管3内に供給することがより好ましい。特に、実施例7に示すよう

10 に、フッ素ガスとアンモニアガスとの流量比を4.5:1付近にすると、窒化珪素に対するエッチングレートをさらに高くすることができるとともに、石英に対するエッチングレートをさらに低くすることができる。このため、窒化珪素/石英の選択比をさらに大きくすることができ、反応管2等が劣化することなく、反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

【0076】（実施例9～実施例11）実施例9～実施例11では、添加ガスとして水素ガスを用いた場合について、実施例1と同様に、エッチングレート及び選択比を求めた。本例では、300℃、53200Pa（400 Torr）の内管3内に、フッ素ガスを1.75リットル/min、水素ガスを0.37リットル/min、窒素ガスを8リットル/min、合計10.12リットル/minのクリーニングガスを導入した（実施例9）。また、クリーニングガス中のフッ素ガス及び水素ガスの供給量を変化させた場合（実施例10、実施例11）についても同様に行った。この結果を図12～図14に示す。

【0077】図3及び図4に示す、クリーニングガスに水素ガスを含まない比較例1と比較すると、図12及び図13に示すように、クリーニングガスに水素ガスを含ませることにより、窒化珪素に対するエッチングレートが高くなることが確認できた。また、図12及び図14に示すように、選択比が大きくなることが確認できた。このように、水素ガスを含むクリーニングガスを用いることにより、クリーニングガスに塩素ガスを含ませた場合と同様に、反応管2や治具等が劣化することなく、反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

40 【0078】ここで、実施例9～実施例11に示すように、フッ素ガスと水素ガスとの流量比が5:1～5:3の範囲内となるようなクリーニングガスを内管3内に供給することが好ましい。かかる範囲内のクリーニングガスを供給することにより、窒化珪素に対するエッチングレートを高くできるためである。また、フッ素ガスと水素ガスとの流量比が5:1～5:3の範囲で変化しても、窒化珪素に対するエッチングレートが大きく変化しないことが確認できた。このため、水素ガスの流量を厳密に制御しなくても、窒化珪素に対するエッチングレートを高くすることができる。このように、添加ガスに水

素ガスを用いることにより、添加ガスの流量の制御が容易になる。

【0079】また、実施例11に示すように、フッ素ガスと水素ガスとの流量比を5:3のように水素ガスの流量比を大きくしても、石英に対するエッチングレートが大きくならない。このため、窒化珪素/石英の選択比をさらに大きくすることができ、反応管2等が劣化することなく、反応管2の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

【0080】以上説明したように、本実施の形態によれば、クリーニングガスに添加ガスを含ませているので、反応管2の温度を上げることなく、窒化珪素に対するエッチングレートを高くできる。また、クリーニングガスに添加ガスを含ませることにより、選択比が低下しなくなるので、反応管2や治具等が劣化されにくくなる。このため、反応管2や治具等が劣化することなく熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素を除去することができる。

【0081】本実施の形態によれば、クリーニングガスに添加ガスを含ませることにより、窒化珪素に対するエッチングレートを高くすることができるので、洗浄工程での反応管2内の温度を下げるができる。このため、さらに、反応管2や治具等が劣化されにくくすることができる。

【0082】本実施の形態によれば、クリーニングガスを窒素ガスで希釈しているため、洗浄処理の時間設定が容易になる。

【0083】なお、本発明は、上記の実施の形態に限られず、種々の変形、応用が可能である。以下、本発明に適用可能な他の実施の形態について説明する。

【0084】上記実施の形態では、クリーニングガスに塩素ガス等を含ませた場合を例に本発明を説明したが、クリーニングガスに含まれる添加ガスは、フッ素ガスの活性化を促進可能なガスであればよい。この場合にも窒化珪素に対するエッチングレートを高くすることができる。また、添加ガスは、フッ素ガスによる熱処理装置1の内部の材料（石英及びSiC）との選択比を低下させることなく、窒化珪素に対するエッチングレートを高くすることが可能なガスであればよい。選択比が低下しないことにより、反応管2や治具等が劣化しにくくなるためである。このような添加ガスとしては、塩素ガス、フッ化水素ガス、アンモニアガス、水素ガスの他に、臭素（Br<sub>2</sub>）のようなハロゲン系ガスであってもよい。

【0085】本実施の形態では、熱処理装置1の内部に付着した窒化珪素を除去する場合を例に本発明を説明したが、熱処理装置1の内部に付着する付着物は窒化珪素に限定されるものではなく、例えば、ポリシリコン、酸化チタン、酸化タンタル、シリカ、シリコンゲルマニウム（SiGe）、BSTO（BaSrTiO<sub>3</sub>）、STO（SrTiO<sub>3</sub>）であってもよい。また、このような

付着物は、反応生成物に限定されるものではなく、反応副生成物、例えば、塩化アンモニウムであってもよい。

【0086】本実施の形態では、クリーニングガスに希釈ガスとしての窒素ガスを含む場合を例に本発明を説明したが、クリーニングガスに希釈ガスを含まなくてもよい。ただし、希釈ガスを含ませることにより洗浄処理時間の設定が容易になることから、クリーニングガスに希釈ガスを含ませることが好ましい。希釈ガスとしては、不活性ガスであることが好ましく、窒素ガスの他に、例えば、ヘリウムガス（He）、ネオンガス（Ne）、アルゴンガス（Ar）が適用できる。

【0087】本実施の形態では、内管3内の圧力を53200Pa（400Torr）に設定して熱処理装置1の内部の洗浄を行った場合を例に本発明を説明したが、内管3内の圧力は、これに限定されるものではない。また、クリーニングの頻度は、数回の成膜処理毎に行ってもよいが、例えば、1回の成膜処理毎に行ってもよい。1回の成膜処理毎にクリーニングを行うと、石英やSiC等から構成される装置内部の材料の寿命をさらに延命することができる。

【0088】本実施の形態では、バッチ式熱処理装置について、反応管2が内管3と外管4とから構成された二重管構造のバッチ式縦型熱処理装置の場合を例に本発明を説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、内管3を有しない単管構造のバッチ式熱処理装置に適用することも可能である。また、被処理体は半導体ウエハ10に限定されるものではなく、例えば、LCD用のガラス基板等にも適用することができる。

【0089】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の薄膜形成装置の洗浄方法に用いられる熱処理装置の概略図である。

【図2】本発明の実施の形態の熱処理装置の洗浄方法を説明するためのレジビを示した図である。

【図3】添加ガスに塩素ガスを用いた場合の熱処理装置の洗浄方法の洗浄条件及び結果を示した表である。

【図4】添加ガスに塩素ガスを用いた場合のクリーニングガスのエッチングレートを示したグラフである。

【図5】添加ガスに塩素ガスを用いた場合のクリーニングガスの選択比を示したグラフである。

【図6】添加ガスにフッ化水素ガスを用いた場合の熱処理装置の洗浄方法の洗浄条件及び結果を示した表である。

【図7】添加ガスにフッ化水素ガスを用いた場合のクリーニングガスのエッチングレートを示したグラフである。

【図8】添加ガスにフッ化水素ガスを用いた場合のクリ

ーニングガスの選択比を示したグラフである。

【図9】添加ガスにアンモニアガスを用いた場合の熱処理装置の洗浄方法の洗浄条件及び結果を示した表である。

【図10】添加ガスにアンモニアガスを用いた場合のクリーニングガスのエッチングレートを示したグラフである。

【図11】添加ガスにアンモニアガスを用いた場合のクリーニングガスのエッチングレートを示したグラフである。

【図12】添加ガスに水素ガスを用いた場合の熱処理装置の洗浄方法の洗浄条件及び結果を示した表である。

【図13】添加ガスに水素ガスを用いた場合のクリーニングガスのエッチングレートを示したグラフである。

【図14】添加ガスに水素ガスを用いた場合のクリーニングガスのエッチングレートを示したグラフである。

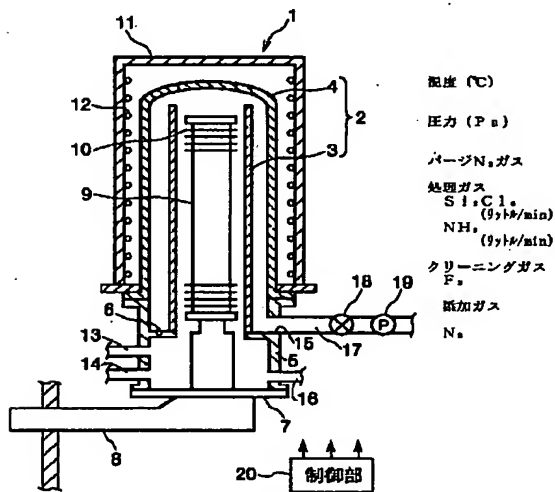
【図15】反応生成物が付着することを説明するための\*

\* 熱処理装置の概略図である。

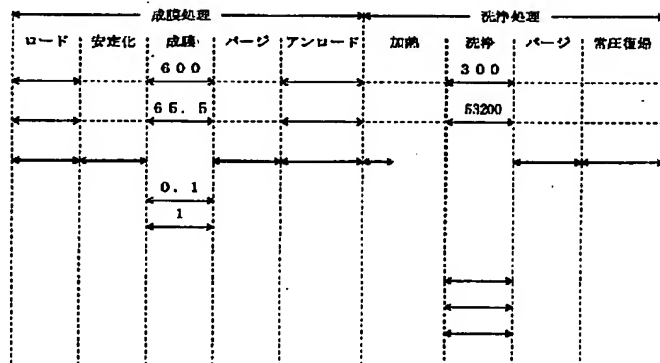
【符号の説明】

- 1 熱処理装置
- 2 反応管
- 3 内管
- 4 外管
- 10 半導体ウエハ
- 12 昇温用ヒータ
- 14 クリーニングガス導入管
- 15 排気口
- 16 バージガス供給管
- 17 排気管
- 18 バルブ
- 19 真空ポンプ
- 20 制御部

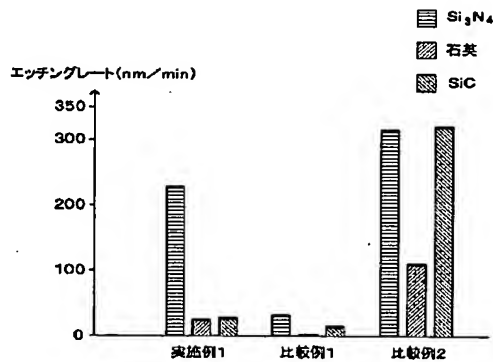
【図1】



【図2】



【図4】



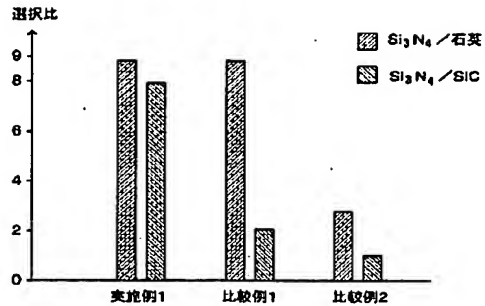
【図3】

	洗浄条件				エッチングレート			選択比	
	温度	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	石英	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 石英	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / SiC
実施例1	300	2	0.35	8	227.5	25.7	30.9	8.8	7.9
比較例1	300	2	0	8	30.6	3.6	14.7	8.8	2.1
比較例2	400	2	0	8	313.3	110.7	318.7	2.8	1.0

(°C) (リットル/分)

(nm/分)

【図5】

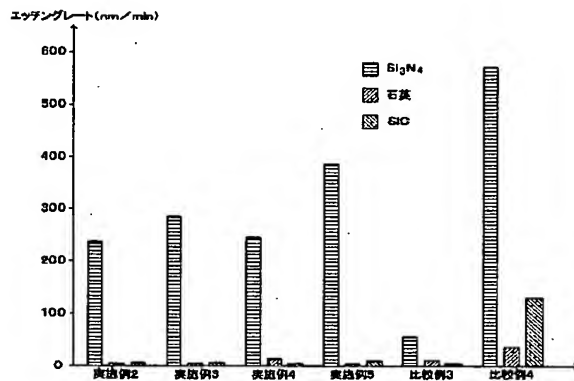


【図6】

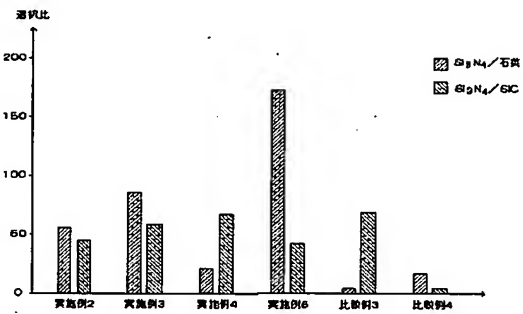
	洗浄条件				エッチングレート			選択比	
	温度	F <sub>2</sub>	HF	N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	石英	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /石英	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC
実施例2	300	1.5	0.5	8	239.5	4.3	5.3	55.7	45.2
実施例3	300	1	1	8	286.2	3.3	4.8	86.4	58.2
実施例4	300	0.6	1.5	8	244.3	12.1	3.7	20.2	66.0
実施例6	300	2	2	8	383.0	2.2	8.9	172.5	43.0
比較例3	300	0	2	8	54.7	11.6	0.8	4.7	68.4
比較例4	400	1	1	8	571.8	34.6	131.4	16.6	4.4

(°C) (リットル/min) (nm/min)

【図7】



【図8】

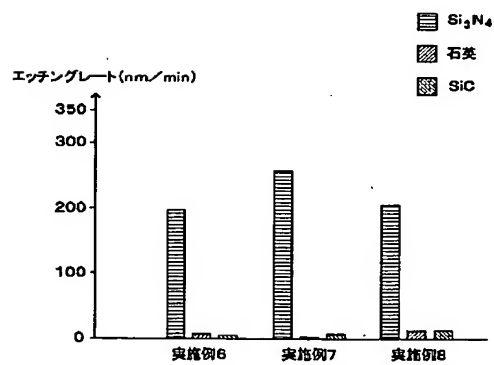


【図9】

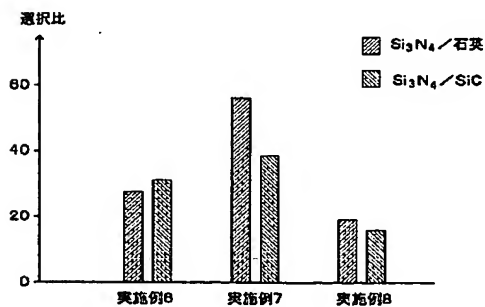
	洗浄条件				エッチングレート			選択比	
	温度	F <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	石英	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /石英	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiC
実施例6	300	1.78	0.17	8.05	196	7.1	6.5	27.6	30.2
実施例7	300	1.55	0.34	8.1	264.7	4.7	6.8	56.3	38.4
実施例8	300	1.32	0.53	8.16	206.5	11	12.3	18.8	16.8

(°C) (リットル/min) (nm/min)

【図10】



【図11】



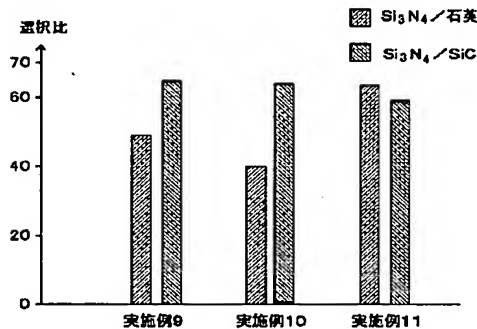
【図12】

	洗浄条件				エッチングレート			選択比	
	温度	F <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	石英	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 石英	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / SiC
実施例9	300	1.75	0.37	8	264	5.5	4.1	48	64.4
実施例10	300	1.5	0.61	8	285	7.2	4.5	39.6	63.3
実施例11	300	1.25	0.75	8	246	3.9	4.2	63.1	58.6

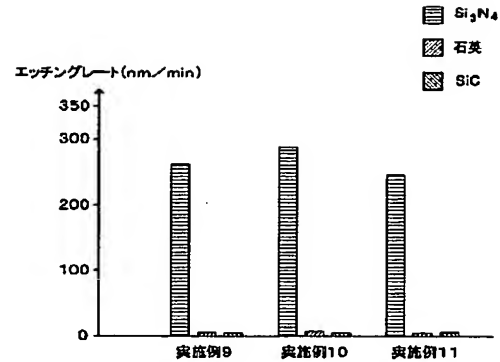
(°C) (リットル/min)

(nm/min)

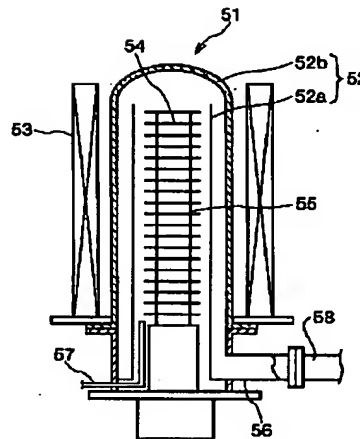
【図14】



【図13】



【図15】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年9月30日(2002.9.30)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと該フッ素ガスの活性化を促進可能な添加ガスとを含むクリーニングガスを供給して、該クリーニングガスを所定の温度に加熱することにより、クリー

ニングガスに含まれるフッ素ガスを活性化させ、該活性化されたフッ素ガスにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、  
前記添加ガスに、フッ化水素ガス、アンモニアガス、または水素ガスを用いる、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項2】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと、該フッ素ガスによる前記薄膜形成装置の内部の材料との選択比を低下させることなく前記付着物に対するエッチングレートを高くすることが可能な添加ガスと、を含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄



する洗浄工程と、を備え、

前記添加ガスに、フッ化水素ガス、アンモニアガス、または水素ガスを用いる、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項3】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとフッ化水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:3～3:1の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項4】前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:1となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項3に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項5】前記反応室内に、前記フッ素ガス及び前記フッ化水素ガスを2リットル/min以上供給する、ことを特徴とする請求項4に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項6】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとアンモニアガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項7】前記フッ素ガスと前記アンモニアガスとを、その流量比が2:1～10:1の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項6に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項8】薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項9】前記フッ素ガスと前記水素ガスとを、その流量比が5:1～5:3の範囲内となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項8に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項10】前記フッ素ガスと前記水素ガスとを、その流量比が5:3となるように前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする請求項8または9に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項11】前記薄膜形成装置の内部の材料は、石英及び炭化珪素の少なくとも一方を含む、ことを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項12】前記加熱工程では、前記反応室内を400℃より低い温度に加熱する、ことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項13】前記加熱工程では、前記反応室内を250℃～380℃に加熱する、ことを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項14】前記洗浄工程では、前記クリーニングガスを希釈ガスで希釈し、該希釈されたクリーニングガスを前記反応室内に供給する、ことを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項15】前記希釈ガスに不活性ガスを用いる、ことを特徴とする請求項14に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【請求項16】前記被処理体に形成される薄膜はシリコン窒化膜であり、前記洗浄工程では、前記被処理体にシリコン窒化膜を形成することにより薄膜形成装置の内部に付着した窒化珪素を、前記クリーニングガスで除去する、ことを特徴とする請求項1乃至15のいずれか1項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】上記目的を達成するため、この発明の第1の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと該フッ素ガスの活性化を促進可能な添加ガスとを含むクリーニングガスを供給して、該クリーニングガスを所定の温度に加熱することにより、クリーニングガスに含まれるフッ素ガスを活性化させ、該活性化されたフッ素ガスにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、前記添加ガスに、フッ化水素ガス、アンモニアガス、または水素ガスを用いる、ことを特徴とす

る。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】上記目的を達成するため、この発明の第2の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと、該フッ素ガスによる前記薄膜形成装置の内部の材料との選択比を低下させることなく前記付着物に対するエッチングレートを高くすることが可能な添加ガスと、を含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、前記添加ガスに、フッ化水素ガス、アンモニアガス、または水素ガスを用いる、ことを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】上記目的を達成するため、この発明の第3の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとフッ化水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備え、前記フッ素ガスと前記フッ化水素ガスとを、その流量比が1:3～3:1の範囲内となるように

前記クリーニングガスに含ませる、ことを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】この構成によれば、クリーニングガスにはフッ素ガスとフッ化水素ガスとが、その流量比が1:3～3:1の範囲内となるようにクリーニングガスに含まれ、薄膜形成装置の内部の材料との選択比が低下することなく、付着物に対するエッチングレートが高くなる。このため、反応室や治具等の劣化を抑えつつ、装置内部に付着した付着物が除去される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】削除

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】上記目的を達成するため、この発明の第4の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスとアンモニアガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】上記目的を達成するため、この発明の第5の観点にかかる薄膜形成装置の洗浄方法は、薄膜形成装置の反応室内に処理ガスを供給して被処理体に薄膜を形成した後、装置内部に付着した付着物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法であって、前記反応室内を所定の温度に加熱する加熱工程と、前記加熱工程により所定の温度に加熱された反応室内に、フッ素ガスと水素ガスとを含むクリーニングガスを供給することにより、前記付着物を除去して薄膜形成装置の内部を洗浄する洗浄工程と、を備える、ことを特徴とする。

フロントページの続き

(72)発明者 スポール フィリップ  
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放  
送センター 東京エレクトロン株式会社内  
(72)発明者 多胡 研治  
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放  
送センター 東京エレクトロン株式会社内

F ターム(参考) 4K030 DA06 FA10 KA04 LA15  
5F004 AA15 BA19 BC03 BD04 CA02  
DA00 DA20 DA24 DA25 DB07  
5F045 AB33 AC12 AC15 AD06 AD07  
BB08 BB15 DP19 EB06 EC02  
EE06 EE12 EE13